# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-239913

(43)Date of publication of application: 11.09.1998

(51)Int.CI.

G03G 9/113 C08L 63/00

CO8L 79/08

(21)Application number: 09-062384

(71)Applicant: SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

28.02.1997

(72)Inventor: YOSHIKAWA YUJI

KATO HIDETO SUGAO MICHIHIRO YOSHIZAWA MASAHIRO

# (54) COATING AGENT FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC CARRIER AND THE ELECTROPHOTOGRAPHIC CARRIER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the level of the quantity of electric charges, to prevent charge-up and spending, to stabilize the quantity of electric charges and to impart an electrophotographic carrier having a high level of the quantity of electric charges to a negative charge type toner by using polyimide resin having repeating units each contg. a diorganosiloxy group and a specified compd. as essential components.

SOLUTION: This coating agent contains 100 pts.wt. polyimide resin having repeating units each contg. a diorganosiloxy group and 0.1-70 pts.wt. compd. contg. two or more epoxy groups in one molecule, e.g. epoxy resin as essential components or further contains a catalyst, preferably an imidazole compd. The polyimide resin is produced by the conventional known method adopted to synthesize polyimide resin.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

#### (19) 日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

## (11)特許出顧公開番号

## 特開平10-239913

(43)公開日 平成10年(1998)9月11日

(51) Int.Cl.		識別記号	FΙ		
G03G	9/113		G 0 3 G	9/10	352
C08L	63/00		C08L	63/00	A
	70/09			79/08	

### 審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平9-62384	(71) 出願人 000002060
	•	信越化学工業株式会社
22) 出顧日	平成9年(1997)2月28日	東京都千代田区大手町二丁目6番1号
		(72)発明者 吉川 裕司
		群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
		信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
		技術研究所内
		(72) 発明者 加藤 英人
		群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
		信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
		技術研究所内
		(74)代理人 弁理士 小島 隆司 (外1名)
		最終頁に統

#### (54) 【発明の名称】 電子写真キャリア用コーティング剤及び電子写真用キャリア

#### (57)【要約】

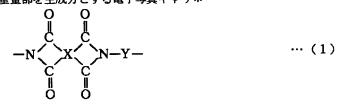
【解決手段】 (A)シオルガノシロキシ基を含有する繰り返し単位を有するポリイミド樹脂:100重量部(B)1分子中にエポキシ基を2個以上含有する化合物:0.1~70重量部を主成分とする電子写真キャリア用コーティング剤。

【効果】 本発明の電子写真キャリア用コーティング剤は、従来公知のポリイミドよりも低温硬化可能で乾燥性に優れ、しかも高硬度であり、かつ可撓性に富む。そして、この電子写真キャリア用コーティング剤を用いた電子写真用キャリアは、乾燥性に優れるのでブロッキングもなく、帯電量が高く、チャージアップがなく、安定な帯電特性を有する。また、可撓性に優れるので耐久性、密着性も良好である。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ジオルガノシロキシ基を含有する 繰り返し単位を有するポリイミド樹脂:100重量部 (B)1分子中にエポキシ基を2個以上含有する化合物:0.1~70重量部を主成分とする電子写真キャリ\* \*ア用コーティング剤。

【請求項2】 (A)成分が、下記式(1)で示される 繰り返し単位からなる請求項1記載のコーティング剤。 【化1】



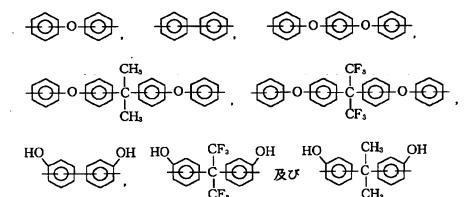
CH<sub>s</sub> CH<sub>s</sub>

からなる群より選ばれる少なくとも1種の4価の有機基であり、Yは、下記式(

2)  $R^{1} R^{1} - (CH_{2})_{n} - Si - (C-Si)_{m} (CH_{2})_{n} \cdots (2)$   $R^{1} R^{1} R^{1}$ 

(式中、R は炭素数  $1\sim8$  の 1 価炭化水素基を示し、mは  $1\sim1$  2 0 の整数、nは  $1\sim6$  の整数である。)

で表わされる単位2~50モル%と、



から選ばれる少なくとも1種の芳香環含有単位98~50モル%とからなる2価の有機基である。〕

【請求項3】 (B)成分が、下記式(3)

【化2】

(式中、Zは-CH₂-及U-C(CH₃)₂-からなる群から選ばれる2価炭化水素基であり、pは0 ~ 5 の数である。)

で示されるビスフェノール型エポキシ樹脂、又は下記式(4)

で示されるエポキシ樹脂である請求項1又は2記載のコーティング剤。

【請求項4】 触媒として、下記一般式(5) 【化3】

$$\begin{array}{c}
H\\N\\
\end{array} \qquad \cdots \qquad (5)$$

(式中、R<sup>2</sup>は水素原子又は炭素数 $1\sim2001$  価炭化水素基であり、qは $1\sim30$ 整数で、qが2又は3の場合、R<sup>2</sup>は互いに同一でも異なっていてもよい。)で示されるイミダゾール化合物を(A)成分100重量部に対して $0.05\sim5$  重量部配合した請求項1.2又は3記載のコーティング剤。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれか1項に記載の 電子写真キャリア用コーティング剤をキャリア核粒子の 表面に被覆硬化してなる電子写真用キャリア。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真キャリア 用コーティング剤及びそれを用いた電子写真用キャリア に関する。

[0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】二成分 系乾式複写機の現像剤は、微細なトナーとそれより大き いキャリアの二成分から構成され、両者を混合撹拌する ことによって生ずる摩擦により、トナーとキャリアが各 々異なった符号に静電帯電する。このようにして帯電し たトナーを感光体上に形成されている静電潜像に静電付 着させることによって可視像が形成され、この像を転写 シートに転写、定着することにより複写が達成される。

この場合のキャリアとしては、通常酸化させた、又は未 20 酸化の鉄粉が使用されるが、これをこのままトナーと混 合して使用した場合には、トナーに対する摩擦帯電特性 が不十分な上、使用中にトナーがキャリア表面に固着し てトナー膜を形成(スペント化)するために、キャリア の帯電特性が経時的に変化し、結局現像剤の寿命が短く なるという欠点があった。更に、乾燥時と湿潤時ではキ ャリアの帯電特性の差が大きいという欠点もあった。 【0003】このような欠点を防止するために、キャリ ア表面にアクリル樹脂、スチレン-アクリル共重合体、 シリコーン樹脂、ポリエステル、フッ素樹脂等の樹脂を 30 被覆することが行われている。そのうちシリコーン樹脂 やフッ素樹脂等は、表面エネルギーが小さいことから、 スペント化現象を低下させることができる点で注目され ている。特にシリコーン樹脂の場合には、多種の溶剤に 溶解させることができる上、モノマーの選択により多様 な分子構造を作り得るため、その選択や第3成分、加工 条件により多様な帯電量水準をもつキャリアを作り得る という利点がある。例えば、常温湿気硬化型シリコーン レジンを高温で硬化させる方法(特公昭62-6194 8号公報)や錫化合物を含有したシリコーン樹脂(特公 平2-3181号、特公平6-1392号公報) によ り、帯電量をコントロールする方法が提案されている。 しかし、これらの方法は正帯電性トナーに対しては高い 帯電量が得られるものの、負帯電性トナーに対しては十 分な帯電量が得られないという問題がある。

... (4)

【0004】 このような問題を解決するために窒素含有 樹脂やアミノシランを含有したシリコーン樹脂(特開昭 55-127569号公報)、あるいは有機樹脂と反応 もしくは混合したシリコーン樹脂(特公昭59-882 7号、特公昭62-23308号、特開昭56-140 358号、特開昭59-228261号公報)を用いる 方法が提案されている。しかし、これらは帯電量が安定 せず、耐久性が悪いという問題があった。

【0005】更に、特殊なシリコーンポリイミドを用いる方法が提案されている(特開昭61-231566号公報)。との方法を用いた場合、帯電量の安定性、耐久性は、窒素含有樹脂、アミノシランを含有したシリコーン樹脂や、有機樹脂と反応もしくは混合したシリコーン樹脂に比べれば優れるものの、なお十分なものとはいえない。また、このシリコーンポリイミドは、原料として入手しにくく高価なノルボルナン終端ポリジオルガノシロキサンを使用しており、工業化は難しいものであった。更には硬化性、特に低温下での乾燥性が悪く、ブロッキングを起こし、コーティングしにくいという問題があった。

【0006】本発明は、上記事情を改善したもので、帯電量水準が高く、チャージアップ(帯電量の経時変化)を防ぎ、スペント化がなく、帯電量を安定させることができ、特に負帯電性トナーに対して帯電量水準が高い電子写真用キャリアを与えることができる電子写真キャリア用コーティング剤及びこれを用いた電子写真用キャリ 20アを提供することを目的とする。

#### [0007]

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、ジオルガノシロキシ基を含有する繰り返し単位を有するボリイミド樹脂、特に後述する式(1)で示される繰り返し単位からなるシリコーンボリイミドと、1分子中にエボキシ基を2個以上含有するエボキシ化合物とを主成分とする硬化性樹脂組成物が、これを電子写真キャリア用コーティング剤として用いた場合、帯電量が安30定し、低温硬化可能で乾燥性に優れ、しかも高硬度であ

り、かつ可撓性に富むという特徴を有し、また、工業的な生産にも問題のないものであること、そしてこの樹脂を電子写真キャリア用コーティング剤として用いることにより、乾燥性に優れるのでブロッキングもなく、負帯電性トナーに対しても帯電量水準が高く、チャージアップがなく、安定な帯電特性を有し、また、環境特性、可撓性、耐久性、密着性も良好であることを知見し、本発明をなすに至った。

6

【0008】即ち、本発明は、

- (A)ジオルガノシロキシ基を含有する繰り返し単位を 有するボリイミド樹脂:100重量部
  - (B) 1分子中にエポキシ基を2個以上含有する化合物: 0.1~70重量部を主成分とする電子写真キャリア用コーティング剤、及び、このコーティング剤をキャリア核粒子の表面に被覆硬化してなる電子写真用キャリアを提供する。

【0009】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の電子写真キャリア用コーティング剤は、上述したように、

- (0 (A)ジオルガノシロキシ基を含有する繰り返し単位を 有するポリイミド樹脂
  - (B) 1分子中にエポキシ基を2個以上含有する化合物を主成分とする。

【0010】ポリイミド樹脂

(A)成分のポリイミド樹脂は、その繰り返し単位中に ジオルガノシロキシ基を導入したもので、具体的には下 記一般式(1)で示される繰り返し単位からなるものが 好ましい。

[0011]

[{Ł4]

からなる群より選ばれる少なくとも1種の4価の有機基であり、Yは、下記式(

2)

$$R^{1}$$
 $R^{1}$ 
 $CH_{2n}$ 
 $Si = (O - Si)_{m} (CH_{2})_{n}$ 
 $R^{1}$ 
 $R^{1}$ 
 $R^{2}$ 
 $R^{3}$ 
 $R^{4}$ 

(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~8の1価炭化水素基を示し、mは1~120の整数、nは1~6の整数である。)

で表わされる単位2~50モル%と、

から選ばれる少なくとも1種の芳香環含有単位98~50モル%とからなる2価の有機基である。]

【0012】ここで、上記式(2)において、R¹としては、メチル基、エチル基、プロビル基、ブチル基、オクチル基、ヘキシル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基等のアルケニル基や、これら基の炭素原子に結合した水素原子の一部をフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子で置換した基、例えばトリフロロプロビル基等のハロゲン化アルキル基が

挙げられ、好ましくはメチル基である。なお、nは典型的には3であることが好ましい。また、mはジオルガノシロキサン単位の繰り返し数を表わし、1~120の整数、好ましくは1~80の整数である。mの値が120を超えると、ポリイミド樹脂が溶剤に対して十分な溶解性を示さなくなる。

ッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子で置換した基、例 【0013】上記式(2)の単位の量は、全Y基に対し えばトリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が 50 て2~50モル%、好ましくは3~30モル%である。

この単位の量が2モル%未満であると可撓性が失われ、キャリアとした時にスペント化が起る。また、50モル%を超えるとフィルム強度が低下し、キャリアとした時に耐久性がなくなる。他方、残余の基である芳香環含有単位の割合は、全Y基に対して98~50モル%、好ましくは97~70モル%である。

【0014】ポリイミド樹脂の重量平均分子量は、5、000~150,000であることが好ましく、より好ましくは20,000~100,000である。この重量平均分子量が小さすぎると、得られる硬化皮膜が十分 10な強度を示さず、逆に大きすぎると、ポリイミド樹脂の\*

\* 分子末端に存在するアミノ基、カルボン酸又は酸無水物 基が加水分解して生成するカルボキシル基の量が減り、 エボキシ樹脂と反応させることができず、硬化性及び耐 溶剤性が低下する場合がある。

【0015】このポリイミド樹脂は、ポリイミド樹脂を 合成するのに採用される従来公知の方法によればよく、 例えば次のようにして製造することができる。

【0016】例えば、原料のテトラカルボン酸二無水物 として下記のものを使用することができる。

[0017] [化5]

【0018】また、ジアミンとして、下記のジアミノシ 【0019】 ロキサン及び芳香族ジアミンを用いることができる。 30 【化6】

(mは上記と同様の意味を示す。)

$$H_2N \longrightarrow O \longrightarrow NH_2$$
,  $H_2N \longrightarrow NH_2$ ,  $H_2N \longrightarrow O \longrightarrow NH_2$ ,  $CH_3$ 
 $H_2N \longrightarrow O \longrightarrow CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

【0020】上記原料をシクロヘキサノン等の溶剤中に仕込み、低温、例えば20~40℃程度で反応させてポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミック酸を合成する。ととで、テトラカルボン酸二無水物成分に対するジアミン成分の割合は、ポリイミド樹脂の分子量の調整等に応じて適宜決められ、通常モル比で0.95~1.05、好ましくは0.98~1.02の範囲である。なお、ポリイミド樹脂の分子量を調整するために、無水フタル酸、アニリン等の一官能の原料を添加することも可能である。との場合の添加量はポリイミド樹脂の量に対して2モル%以下が好ましい。引き続き、得られたポリアミック酸溶液を、通常80~200℃、好ましくは140~180℃の温度範囲に昇温することにより、ポリアミック酸の酸アミド部分に脱水閉環反応を進行させ、

ポリイミド樹脂を溶液として得ることができる。また、 60 無水酢酸/ピリジン混合溶液をポリアミック酸溶液に添加し、次いで得られた溶液を50℃前後に昇温し、イミ ド化を行う方法もある。

【0021】 <u>1分子中に2個以上のエポキシ基を含有す</u>る化合物

本発明に用いられる化合物としては、例えばエポキシ樹脂が挙げられる。エポキシ樹脂としては、特に下記式(3)で示されるビスフェノール型エポキシ樹脂及び下記式(4)で示されるエポキシ樹脂が挙げられ、これらは単独で用いても併用してもよい。

40 【0022】 【化7】

(式中、Zは-CH<sub>2</sub>-及び-C (CH<sub>3</sub>) <sub>2</sub>-からなる群から選ばれる 2 価炭化 水素基であり、pは0~5の数である。)

【0023】上記エポキシ樹脂成分は、本発明のポリイ ミド樹脂成分と良好な相溶性を示す。また、触媒の存在 ることができ、キャリアとした時に良好な耐久性、環境 安定性を示す。

【0024】エポキシ基含有化合物の配合量は、ポリイ ミド樹脂100重量部に対して、通常0.1~70重量 部であり、好ましくは5~50重量部である。エポキシ 基含有化合物が少なすぎると、得られる硬化皮膜の耐溶 剤性が十分には得られない。逆に多すぎると、該硬化皮 膜の耐熱性がかえって低下する。

【0025】本発明のコーティング剤には、触媒を配合 することができる。触媒としては、イミダゾール化合物 が好ましく、特に下記一般式(5)で示されるイミダゾ ール化合物が好ましい。

(式中、R'は水素原子又は炭素数1~20の1価炭化 水素基であり、qは1~3の整数で、qが2又は3の場 合、R'は互いに同一でも異なっていてもよい。) 【0027】 ここで、R'の1 価炭化水素基としては、 メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル 基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基、 ミリスチル基、ステアリル基、ウンデシル基等の炭素数 1~20のアルキル基、フェニル基等のアリール基を例 示することができ、また、上記基の炭素原子に結合した 水素原子の一部がヒドロキシ基により置換した基、例え ばヒドロキシアルキル基を例示することもできる。

... (4)

【0028】上記イミダゾール化合物の具体例として は、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾー 下、比較的低温で該ポリイミド樹脂成分と反応硬化させ 20 ル、2-ウンデシルイミダゾール、2-エチル-4-メ チルイミダゾール及び2-フェニル-4.5-ジヒドロ キシメチルイミダゾール等が挙げられ、好ましくは2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール及び2-フェニルー4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾールで ある。

> 【0029】酸イミダゾール化合物の配合量は、ポリイ ミド樹脂100重量部に対して、通常0.05~5重量 部でよく、好ましくは0.1~5重量部である。配合量 が少なすぎると低温での硬化性が悪化する場合がある。 逆に多すぎると本発明の組成物の保存安定性を悪化させ たり、耐熱性を低下させたりするおそれがある。

【0030】本発明の組成物に使用される溶剤は、該組 成物と相溶性のあるものであればよい。溶剤の具体的な 例としては、テトラヒドロフラン、アニソール、ジグラ イム、トリグライム等のエーテル類:シクロヘキサノ ン、2-ブタノン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプ タノン、2-オクタノン、アセトフェノン等のケトン 類;酢酸ブチル、安息香酸メチル、アーブチロラクト ン、2-ヒドロキシプロパン酸メチル等のエステル類; 40 ブチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモ ノメチルエーテルアセテート等のセロソルブ類; N, N ージメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミ ド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド類及びトル エン、キシレン等の芳香族炭化水素類などが挙げられ、 好ましくはケトン類、エステル類及びセロソルブ類であ り、特に好ましくはシクロヘキサノン、アーブチロラク トン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ ート、n-メチル-2-ピロリドンである。これらの溶 剤は、1種単独でも2種以上組み合わせて用いてもよ 50 ba

【0031】本発明の組成物に含まれる溶剤の量は、樹脂の溶解性、塗布時の作業性、皮膜の厚み等を考慮して、通常、ポリイミド樹脂の濃度が1~40重量%となる範囲で調整される。保存の際には比較的高濃度で調整しておき、使用の際に適度の濃度に希釈してもよい。

【0032】本発明のコーティング剤は、電子写真キャリア用として用いられ、キャリア核粒子の表面に被覆硬化するものである。

【0033】 ここで、本発明において使用されるキャリア核粒子としては、鉄粉又はフェライド粉が代表的なものであるが、その他、ニッケル、コバルト等の磁性金属又はその酸化物、銅、カーボランダム、ガラスビーズ、二酸化ケイ素等、キャリア核粒子の素材として公知のものの中から選択して用いることができる。

【0034】キャリア核粒子の粒子径は、 $10\sim1.0$ 00 $\mu$ m、好ましくは $20\sim300\mu$ mである。

【0035】本発明においては、上記コーティング剤を、必要であれば有機溶剤に溶解した後、例えば流動下ベット法、浸漬法、スプレー法等によってキャリア核粒子上に塗布し、次いで乾燥、硬化せしめる。被覆層の膜 20 厚は0.1~20μmであることが好ましい。必要により重ね塗りすることも可能であり、目的によっては各層の成分を変えて重ね塗りすることもできる。

【0036】本発明のシリコーンポリイミド樹脂組成物溶液は、従来のポリアミック酸溶液と異なり、塗布後に300℃以上という高温でかつ長時間の加熱を必要としない。例えば、該ポリイミド樹脂組成物溶液を基材に塗布後、150~200℃の温度で10分~4時間加熱すれば、溶剤を完全に除去し、かつ硬化させ、ポリイミド樹脂硬化皮膜を得ることができる。

【0037】本発明のコーティング剤は、低温での硬化で皮膜を得ることができることから、乾燥性に優れるのでキャリアコート剤として使用した場合にブロッキングもなく、作業性に優れる。

【0038】なお、現像剤として、キャリアと共に使用されるトナーについては特に制限がなく、天然樹脂、天\*

\* 然及び合成樹脂を組み合わせた改良剤を含む広い材料 に、既知の各種合成染料類を分散させて製造したものを 使用することができる。

[0039]

【発明の効果】本発明の電子写真キャリア用コーティング剤は、従来公知のポリイミドよりも低温硬化可能で乾燥性に優れ、しかも高硬度であり、かつ可撓性に富む。そして、との電子写真キャリア用コーティング剤を用いた電子写真用キャリアは、乾燥性に優れるのでブロッキングもなく、帯電量が高く、チャージアップがなく、安定な帯電特性を有する。また、可撓性に優れるので耐久性、密着性も良好である。

[0040]

【実施例】以下、合成例及び実施例と比較例を示し、本 発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制 限されるものではない。

【0041】〔合成例1〕撹拌機、温度計及び窒素置換装置を備えたフラスコ内に、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物35.8g(0.1モル)及びシクロヘキサノン400gを仕込んだ。次いで、下記式(i)で示されるジアミノシロキサン16.8g(0.02モル)、4,4'-(3,3'-ジヒドロキシ)ジアミノビフェニル10.99g(0.05モル)及び2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン12.3g(0.03モル)をシクロヘキサノン100gに溶解した溶液を反応系の温度が50℃を超えないように調節しながら、上記フラスコ内に滴下した。滴下終了後、更に室温で10時間撹拌した。

0 【0042】次に、該フラスコに水分受容器付き還流冷却器を取り付けた後、キシレン30gを加え、150℃に昇温させてその温度を6時間保持し、シリコーンを含有するポリイミド樹脂溶液(I)を得た。

[0043]

[{k9]

··· (i)

【0044】 この溶液(I)に、該溶液(I)中の固形 分100gに対して下記式(ii)のエポキシ樹脂18 gを混合し、ヘキサノンで固形分2重量%に調整し、電※

※子写真キャリア用コーティング剤(1)を得た。 【0045】 【化10】

 $\mathbf{O}$ 

··· (i i)

17 【0046】〔合成例2〕合成例1で得られたシリコー

ンを含有するポリイミド樹脂溶液(Ⅰ)に、この溶液中

の固形分100gに対して、下記式(iii)で示され

るエポキシ樹脂58g、2-メチルイミダゾール1gを

\*シリコーンを含有する電子写真キャリア用コーティング 剤(2)を得た。

18

[0047] 【化11】

CH.

... (i i i)

【0048】 〔合成例3〕 撹拌機、温度計及び窒素置換 装置を備えたフラスコ内に、3,3',4,4'-ジフ ェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物35.8g (0.1モル)及びシクロヘキサノン400gを仕込ん だ。次いで、上記式(i)のジアミノシロキサン16. 8g(0.02モル)、4,4'-(3,3'-ジヒド 20 した。メタンスルホン酸を中和後、加水分解で生成した ロキシ) ジアミノビフェニル5.5g(0.025モ ル) 及び2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン22. 6g (0.055モル) をシ クロヘキサノンlOOgに溶解した溶液を反応系の温度 が50℃を超えないように調節しながら、上記フラスコ 内に滴下した。滴下終了後、更に室温で10時間撹拌し た。

【0049】次に、該フラスコに水分受容器付き還流冷 却器を取り付けた後、キシレン30gを加え、150℃ に昇温させてその温度を6時間保持し、シリコーンを含 30 有するポリイミド樹脂溶液(II)を得た。

【0050】この溶液(II)に、その固形分100g に対して上記式(ii)のエポキシ樹脂9gを混合し、 シクロヘキサノンで固形分2重量%に調整し、電子写真 キャリア用コーティング剤(3)を得た。

【0051】〔合成例4〕合成例1で得られたシリコー ンを含有するポリイミド樹脂(1)をシクロヘキサノン で固形分2重量%に調整し、電子写真キャリア用コーテ ィング剤(4)(比較例)を得た。

【0052】〔合成例5〕撹拌機、温度計及び窒素置換 40

装置を備えたフラスコ内に、メチルトリメトキシシラン 408g(3.0モル)を入れ、10℃以下でトルエン 154.7g、メタンスルホン酸10.1gを加え、よ く混合させた。そこに、水97.2gを60分間で滴下 し、加水分解を行った。滴下終了後、室温で5時間撹拌 メタノールを留去した。水洗、脱水を経て、無色透明の シリコーン溶液を得た。この溶液中の固形分40gに対 して、メチルトリス (メチルエチルケトオキシム) シラ ン12重量部、ジブチルスズジオクトエートの50%キ シレン溶液 0. 4重量部を混合し、溶剤揮発油、トルエ ンで不揮発分2重量%に調整し、電子写真キャリア用コ ーティング剤(5)(比較例)を得た。

【0053】〔実施例、比較例〕合成例で得られたコー ティング剤を、キャリア核粒子として平均粒子径100 µmのフェライト1 kgを流動床を用いて90℃で30 分間かけて塗布した。その後、200℃で30分間加熱 して、キャリア材を調製した。

【0054】キャリア材95重量部に負帯電型トナー (黒)5重量部を加えてポリビン中で振盪(振盪幅50 mm,振盪速度200回/min)帯電させた後、ブロ ーオフ粉体帯電量測定装置(東芝ケミカル(株)製)に よりトナー帯電量を測定した。その結果を表1に示す。 [0055]

【表1】

19

\_ キャリア帯電量 (μ c/g)

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
コーティング剤		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
抵機時間 (分)	15	- 26.7	- 24.2	- 20.9	- 5.8	-1.1
	30	- 28.5	- 24.9	- 22.5	- 6.7	- 2.2
	60	- 29.8	- 25.3	- 23.1	- 4.7	- 1.5
	120	- 29.9	- 26.6	- 24.8	- 2.1	- 0.9
	240	- 29.5	- 26.2	- 24.6	- 1.0	- 1.9

【0056】表1の結果より、本発明にかかるシリコーンを含有するポリイミドとエポキシ樹脂からなるコーティング剤を塗布したものは、負帯電性トナーに対して高\*

\*帯電を示した。とれに対し、エポキシ樹脂を含まない比較例1やシリコーン樹脂からなる比較例2は帯電しなかった。

#### フロントページの続き

## (72)発明者 菅生 道博

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料 技術研究所内

#### (72)発明者 吉沢 政博

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料 技術研究所内